

Sauerstoffverbrückter bimetallischer Komplex, dessen Herstellung und Verwendung für die Polymerisations-Katalyse

5

Die Erfindung betrifft allgemein das Arbeitsgebiet der Übergangsmetallkomplex-Katalysatoren und Metallocen-Katalysatoren für die Olefin-Polymerisation.

10 Als Katalysatoren für die Niederdruck-Olefin-Polymerisation, insbesondere die stereoselektive Polymerisation von α -Olefinen, werden seit langem und in großem technischen Umfang Übergangsmetallkatalysatoren des Ziegler-Natta-Typs, bzw. daraus weiterentwickelte Katalysatorsysteme verwendet. Eine große Rolle spielen chirale Metallocenkatalysatoren.

15 Als Cokatalysatoren kommen aluminiumorganische Verbindungen wie Trialkylaluminium, Alkylhalogenaluminium, wie z. B. AlEtCl_2 oder AlEt_2Cl , oder sehr verbreitet Alkylaluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan (MAO) zum Einsatz. Um eine optimale katalytische Aktivität für das jeweilige System erreichen zu können, ist ein großer Überschuss an MAO-Cokatalysator erforderlich. So ist es bekannt, dass die
20 katalytische Aktivität in Zirconocen-MAO-Systemen unterhalb eines Verhältnisses Al:Zr ca. 200 – 300:1 drastisch abnimmt. Es wäre daher wünschenswert, einen Katalysator zur Verfügung zu haben, der mit geringeren Mengen an Co-Katalysator kombiniert werden kann.

25 Da der Mechanismus der übergangsmetallkatalytischen Olefin-Polymerisation ebenso wie die Struktur des MAO sehr komplex und daher noch nicht völlig aufgeklärt ist (Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283: „Stereospezifische Olefinpolymerisation mit chiralen Metallocenkatalysatoren“, H-H. Brintinger, D. Fischer, R. Mülhapt, B. Rieger und R. Waymouth), ist das gezielte Design solcher Komplexe schwierig.

30 Verschiedenste Katalysator-Systeme wurden mit unterschiedlichem Erfolg erprobt. Häufig ist die Erzeugung stereochemisch möglichst einheitlicher Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung sowie eine gute Standzeit der eingesetzten Katalysatoren erwünscht.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

BEST AVAILABLE COPY

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Komplexe mit guter katalytischer Wirkung bei der Polymerisation insbesondere von Olefinen zu finden, die die im Stand der Technik bekannten Nachteile vermeiden und sich durch gute Standzeiten und besonders wirtschaftlichen Einsatz auszeichnen.

Gegenstand der Erfindung sind zur Lösung dieser Aufgabe geeignete neue zweikernige, sauerstoffverbrückte, bimetallische Komplexe der allgemeinen Formel (I):



mit:

M^1 = Al, Ge, Zr oder Ti;

M^2 = Zr, Ti oder Hf;

Cp = Cyclopentadienyl;

R^1, R^2 = H; C(1-6)Alkyl; Halogen; Aryl; SiMe₃ und Alkylaryl mit Aryl=C₆H_{5-n}X_n und

X=Halogen, C(1-6)Alkyl, Aryl, NO₂, SO₃H, NR³₂, wobei R³=C(1-6)Alkyl oder H und n=0

bis 5; und L ein bidentaler, zweifach heteroatom-kordinierter organochemischer Ligand

ist, der zusammen mit dem Metall M¹ einen 5- oder 6-Ring bildet. Das Heteroatom ist vorzugsweise ein Stickstoffatom.

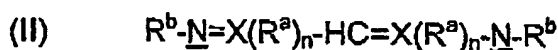
M¹ ist vorzugsweise ein Hauptgruppenmetall, weiter vorzugsweise Al oder Ge.

Als Halogene bzw. Halogenide kommen in erster Linie Chlor, Fluor und Brom in Frage. Als Alkylphenyle sind insbesondere Mono-, Di- oder Trialkylphenyle einsetzbar. C(1-6)Alkyl steht für irgendeinen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise für Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl oder t-Butyl. Aryl steht für einen 1- bis 6fach substituierten Benzolrest und umfasst Phenyl. Die Arylsubstituenten können vorzugsweise ausgewählt sein aus der Gruppe Halogen, C(1-6)Alkyl, Aryl, NO₂, SO₃H, NR³₂, wobei R³=C(1-6)Alkyl oder H ist. Ein bevorzugter Rest ist neben Phenyl auch Mesityl.

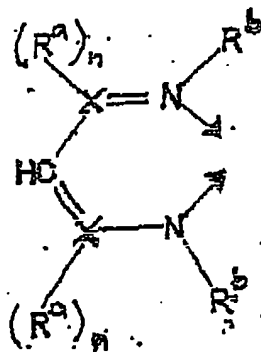
Überraschender Weise hat sich gezeigt, dass die neuen Komplexe ausgezeichnete Polymerisationskatalysatoren sind, wie anhand praktischer Versuchsdaten im Weiteren noch dargelegt werden wird.

Bevorzugte Ausführungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Komplexe sind heterobimetallische Komplexe, insbesondere sauerstoffverbrückte Aluminium-Zirconocenkomplexe, vorzugsweise der allgemeinen Formel $[(LAIME)[Cp_2ZrR^2]](\mu-O)$, mit R^2 gleich Me oder Cl.

Der Ligand L hat dabei bevorzugt die folgende Zusammensetzung nach Formel II



entsprechend der Strukturformel:



mit: $X = C$ oder P ;

R^a und R^b können die gleichen Reste sein, wie für R^1 und R^2 angegeben, vorzugsweise H, Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl, Phenyl, Alkylphenyl; Trimethylsilyl;

$n = 1$, wenn $X = C$; $n = 2$, wenn $X = P$;

Weiter bevorzugt besitzt der Ligand die Zusammensetzung $Ar-\underline{N}=C(CH_3)-HC=C(CH_3)-\underline{N}-Ar$, mit $Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3$

entsprechend der Strukturformel:



wobei Aryl ein aromatisches System bezeichnet und insbesondere gleich 2,6-iPr₂C₆H₃ ist.

- 15 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen sauerstoffverbrückten bimetallischen Komplexe wurde ein Verfahren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Vorläuferkomplex der Formel LM¹R¹(OH) mit einem Metallocen-Vorläuferkomplex Cp₂M²(R²)₂ oder Cp₂M²MeR² oder Cp₂M²HX, mit X = Hal, umgesetzt wird, vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel. Als Halogen kommt in erster Linie Fluor, Chlor oder Brom in Frage. Beispiele für die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren werden im experimentellen Teil angegeben. Diese Verfahren sind gerade auch geeignet, gezielt hetero-bimetallische Komplexe herzustellen.

- 25 Die Erfindung umfasst ferner die Verwendung zweikerniger, sauerstoffverbrückter bimetallischer, insbesondere hetero-bimetallischer, Komplexe, die aus einem Übergangsmetallocen und einer nicht cyclopentadienylhaltigen Al-, Ge-, Zr- oder Ti-organischen Verbindung gebildet sind, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, als Polymerisationskatalysatoren. Die Komplexe sind besonders geeignet für die Homo- oder Copolymerisation von Olefinen, einschließlich α -Olefinen und cyclischer Olefine, zur Cyclopolymerisation von Dienen und gegebenenfalls zur Polymerisation funktionalisierter Olefine. Bevorzugt wird mit diesen Katalysatoren die Polymerisation von Niederdruck-Polyethylen durchgeführt.

Als Cokatalysator wird vorzugsweise ein solcher des Typs $[\text{MeAlO}]_x$, insbesondere Methylaluminoxan (MAO) eingesetzt, oder aber Trialkylaluminium, oder eine Alkylhalogenaluminium-Verbindung.

Die Erfindung umfasst daher auch Katalysatorzubereitungen für die Polymerisation von Olefinen, die wenigstens einen zweikernigen, sauerstoffverbrückten, bimetallischen Komplex nach der Erfindung und wenigstens einen Cokatalysator enthalten. Vorzugsweise werden als Cokatalysatoren Alkylaluminoxane und insbesondere Methylaluminoxan (MAO) verwendet. Unter den erfindungsgemäßen Katalysator-Komplexen werden die hetero-bimetallischen bevorzugt.

Wie durch die Versuchsergebnisse belegt, zeigen die erfindungsgemäßen Komplex-Katalysatoren eine sehr gute katalytische Aktivität. Sie erreichen in kurzer Zeit ein stabiles Aktivitäts-Plateau und zeichnen sich durch gute Standzeiten aus. Überraschend ist, dass die Menge an erforderlichem Cokatalysator (im Beispiel MAO) mit Hilfe der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen um ein Vielfaches reduziert werden kann, und zwar in den durchgeführten Beispielpolymerisationen um bis zu 90 % im Vergleich zu dem als Referenz herangezogenen Cp_2ZrMe_2 .

Experimenteller Teil – Beispiele

Im Folgenden wird die Darstellung von Beispielverbindungen beschrieben, die dann auf ihre katalytische Wirksamkeit bei der Polymerisation von Ethylen untersucht wurden. Die Menge an Cokatalysator wurde dabei in einem weiten Bereich variiert.

Zunächst wird beschrieben, wie aus der Vorläuferverbindung LAiMeCl (1) auf zwei verschiedenen Reaktionswegen LAiMe(OH) (2) erhalten werden kann.

Die Vorläuferverbindung (1) selbst wurde aus kommerziell erhältlichen Ausgangsstoffen wie folgt synthetisiert:

- Synthese von LAI Me(Cl) (1):** LLi-OEt₂ (2.49 g, 5.00 mmol) in Toluol (30 ml) wurde tropfenweise bei -60 °C zu MeAlCl₂ (5.00 mL, 1.0 M in Hexan, 5.00 mmol) in Toluol (15 ml) hinzugefügt. Die Mischung wurde bis auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h lang gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wurde in Hexan gelöst (100 ml). Die fertige Lösung wurde auf 50 ml konzentriert und bei -32 °C über Nacht stehengelassen, um farblose Kristalle zu erhalten. Eine zusätzliche Menge von **1** konnte aus der Mutterlösung gewonnen werden. Ausbeute (2.05 g, 83 %).
- 10** Mp: 190 °C; ¹HNMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 7.15-7.05 (m, Ar), 4.98 (s, 1 H, γ-CH), 3.76 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, CHMe₂), 3.21 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, CHMe₂), 1.52 (s, 6H, CMe), 1.46 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.28 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.19 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.02 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, CHMe₂), -0.65 (s, 3 H, AlMe); EI-MS: m/z (%): 479 (100) [M⁺ - Me]; Elementaranalyse berechnet für
- 15** C₃₀H₄₄AlClN₂ (494): C 72.9, H 8.9, N 5.6; gefunden: C 72.8, H 9.0, N 5.6.

Das LAI Me(OH) (**2**) wird mit Zirkonocenen (Bis (η-cyclopentadienyl)-Zirkoniumkomplexen) zu zwei verschiedenen Komplexverbindungen umgesetzt, und zwar zu [(LAI Me)(Cp₂ZrMe)](μ-O) (**3**) und [(LAI Me)(Cp₂ZrCl)](μ-O) (**4**).

20

Die zugehörigen Reaktionsgleichungen sind in den Abbildungen angegeben.

Es zeigen:

- 25** Abb. 1: die Darstellung von LAI MeCl aus LLiOEt₂ und MeAlCl₂;
 Abb. 2a: die Darstellung von LAI Me(OH) aus LAI MeCl mit KH im stark Basischen;
 Abb. 2b: die Darstellung von LAI Me(OH) aus LAI MeCl mit 1,3-di-t-Butylimidazol;
 Abb. 3: die Darstellung von [(LAI Me)(Cp₂ZrMe)](μ-O) aus LAI Me(OH) und Cp₂ZrMe₂;
30 Abb. 4: die Darstellung von [(LAI Me)(Cp₂ZrCl)](μ-O) aus LAI Me(OH) und Cp₂ZrHCl.
 Abb. 5: Auftragung von TOF-Werten für Katalysator **3** im Vergleich zum Referenzkatalysator;

Abb. 6: Auftragung von Reaktionsgeschwindigkeiten;

Abb. 7: Einfluss des Co-Katalysator/Katalysatorverhältnisses auf die Reaktionsgeschwindigkeit;

5

Allgemeines

10 Sämtliche Handhabungen wurden mit Standard-Schlenk-Techniken unter einer Atmosphäre aus gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Proben für die Aufnahme von Spektren sowie für Reaktionen wurden in einem Handschuhkasten bearbeitet. Das Lösungsmittel wurde vor Gebrauch mit üblichen Verfahren getrocknet, unter Stickstoff destilliert und entgast.

15

Die ^1H -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AM 200 Kernresonanzspektrometer mit SiMe_4 als externem Standard aufgenommen. Die Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 8230 Massenspektrometer unter Verwendung des EI-MS-Verfahrens aufgenommen. Der stärkste Peak einer Isotopenverteilung ist tabellarisch erfasst. Die

20 IR-Spektren wurden auf einem Bio-Rad FTS-7-Spektrometer in Nujol zwischen KBr-Platten aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden am analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

Synthese des Vorläuferkomplexes $\text{LaMe}(\text{OH})$ (2): 40 ml Ammoniak wurden auf eine

25 Suspension aus LaMeCl (1, 1,98 g, 4,00 mmol), KOH (KOH > 85 %, H_2O 10 – 15 %, 0,15 g, 2,33 mmol KOH (85%), 1,28 mmol H_2O (15%)) und KH (0,05 g, 1,25 mmol) in Toluol (80 ml) bei – 78 °C unter Rühren aufkonzentriert. Die Mischung wurde während einer weiteren Stunde bei dieser Temperatur geführt. Der überschüssige Ammoniak wurde dann über 4 Stunden aus der Reaktionsmischung abdampfen gelassen.

30 Während dieser Zeit wurde die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration und anschließendem Aufkonzentrieren im Vakuum (auf 8 ml), wurde die resultierende farblose Lösung eine Woche lang bei – 20 °C gehalten, um die farblosen Kristalle von **2** (1,12 g) zu isolieren. Nach Abtrennen der Kristalle und anschließender teilweisen Entfernung des Lösungsmittels aus der Mutterlauge, wurde die erhaltene

farblose Lösung zwei Tage lang bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. und es wurde eine zusätzliche Ausbeute von 2 (0,19 g) geerntet. Gesamtausbeute 1,31 g (68%, gemessen an 1).
5 Schmp. $192\text{ }^{\circ}\text{C}$; IR (Nujol) $\tilde{\nu} = 3728, 1552, 1530, 1373, 1316, 1256, 1189, 1178, 1106, 1056, 1023, 940, 878, 805, 768, 757, 689, 614\text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.16\text{--}7.07$ (m, Ar), 4.93 (s, 1 H, $\gamma\text{-CH}$), 3.69 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 2 H, CHMe_2), 3.25 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 2 H, CHMe_2), 1.57 (s, 6 H, CMe), 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 12 H, CHMe_2), 1.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 6 H, CHMe_2) 1.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 6 H, CHMe_2), 0.53
10 (s, 1 H, OH), - 0.88 (s, 3 H, AlMe); EI-MS: m/z (%): 461 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]; Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{AlN}_2\text{O}$ (476.7): C 75.6, H 9.5, N 5.9; gefunden: C 75.4, H 9.5, N 6.0.

15 Alternative Synthese von 2 aus 1: 1,3-di-tert.-Butylimidazol-2-yliden (1,08 g, 6,00 mmol) in Toluol (50 ml) wurden zu LAIMECl (2,97 g, 6,00 mmol) in Toluol (80 ml) zugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur 10 Minuten gerührt. Entgastes und destilliertes Wasser (108 μL , 6,00 mmol) wurde über einen Zeitraum von 30 Minuten langsam unter Rühren zugegeben. Die Mischung wurde eine weitere Stunde gerührt. Flüchtige
20 Komponenten wurden unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt in Hexan (150 ml) extrahiert, wobei das 1,3-di-tert.-Butylimidazoliumchlorid durch Celite abgefiltert wurde. Die schließlich erhaltene Lösung wurde konzentriert (60 ml) und zwei Tage bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, um farblose Kristalle zu liefern. Ausbeute: 2,45 g (86 %).

25 Synthese von $[(\text{LAIME})(\text{Cp}_2\text{ZrMe})(\mu\text{-O})]$ (3): Einer Mischung aus 2 (0,48 g, 1,00 mmol) und Cp_2ZrMe_2 (0,25 g, 1,00 mmol) wurde Toluol (60 ml) zugegeben. Die Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach fortlaufend für 24 Stunden bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die resultierende farblose Lösung wurde für 48 Stunden bei
30 Raumtemperatur gehalten, um die farblosen Kristalle von 3 (0,51 g) zu isolieren. Nach Konzentrieren des Filtrats auf 8 ml wurde die Lösung drei Tage bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Es bildete sich ein weiterer Ertrag an 3 (0,15 g). Ausbeute 0,66 g (93 %). Schmp. $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec); IR (Nujol) $\tilde{\nu} = 1518, 1467, 1380, 1316, 1257, 1178, 1101, 1017, 936, 884, 798, 768, 643, 617, 449\text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.25\text{--}7.24$ (m, Ar), 5.31 (s, 10

H, Cp), 5.06 (s, 1 H, γ -CH), 3.17 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, CHMe₂), 3.15 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, CHMe₂), 1.75 (s, 6 H, CMe) 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe₂), 1.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, CHMe₂), 1.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 6 H, CHMe₂), 1.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe₂), - 0.32 (s, 3 H, ZrMe), - 0.72 (s, 3 H, AlMe); EI-MS: m/z (%): 695 (100) [$M^+ - \text{Me}$]; Elementaranalyse berechnet für C₄₁H₅₇AlN₂OZr (712.1): C 69.2, H 8.1, N 3.9; gefunden: C 69.3, H 7.9, N 3.9.

10

Synthese von [(LA)Me)(Cp₂ZrCl)](μ -O) (4): In einem ähnlichen Verfahren, wie dem zur Herstellung von 3, wurde Toluol (60 ml) einer Mischung von 2 (0,48 g, 1,00 mmol) und Cp₂ZrHCl (0,25 g, 1,00 mmol) zugegeben. Die erhaltene farblose Lösung wurde 48 Stunden bei Raumtemperatur gehalten, um farblose Kristalle von 4 (0,37 g) zu isolieren.

15 Nach Konzentrieren des Filtrats auf 10 ml, wurde die Lösung drei Tage bei 0 °C gehalten. Ein weiterer Ertrag an 4 (0,28 g) bildete sich. Ausbeute 0,65 g (89 %). Schmp.: 396 °C (dec); IR (Nujol) $\tilde{\nu} = 1530, 1466, 1380, 1315, 1254, 1181, 1098, 1022, 943, 860, 797, 778, 759, 725, 657, 617 \text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.29\text{--}7.21$ (m, Ar), 5.54 (s, 10 H, Cp), 5.09 (s, 1 H, γ -CH), 3.16 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, CHMe₂), 3.15 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, CHMe₂), 1.78 (s, 6 H, CMe) 1.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 6 H, CHMe₂), 1.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, 6 H, CHMe₂), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe₂), 1.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe₂), - 0.66 (s, 3 H, AlMe); EI-MS: m/z (%): 715 (100) [$M^+ - \text{Me}$]; Elementaranalyse berechnet für C₄₀H₅₄AlClN₂OZr (732.5): C 65.6, H 7.4, N 3.8; gefunden: C 65.5, H 7.3, N 3.9.

25

Polymerisation von Ethylen

In einer 250 ml Schlenk-Flasche wurde Katalysator (0,005 M in Toluol, 4 ml, 20 μmol) in Toluol (100 ml) gegeben. Die Lösung wurde entgast, und danach wurde das System an eine Ethylen-Atmosphäre angeschlossen (1013 mbar Druck). Das zugehörige Alumoxan (Toluol-Lösung) wurde zugegeben. Nach Rühren der erhaltenen Mischung über eine angemessene Zeit, wurde die Reaktion mit Ethanol abgebrochen, und das

weiße Polyethylen (PE) wurde gesammelt und getrocknet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Abbildung 5 gezeigt.

5

Bestimmung des TOF-Wertes und der Polymerisationsgeschwindigkeit

in 0,5 Stunden wurde g Gramm Polyethylen erhalten. Der TOF-Wert wurde dann berechnet zu:

10

$$\text{TOF} = \frac{\text{g PE}}{20 \times 10^{-6} (\text{mole cat}) \times 0.5 (\text{h})} = \frac{\text{g}}{10} \times 10^6 (\text{g PE/mole cat h})$$

Wenn das Ethylenvolumen V (verbraucht, wenn der Druck des Systems 27 mbar vom Normaldruck abfiel) in t Sekunden polymerisiert wurde (wenn t kleiner als 1 sec ist, ist es schwierig, die Reaktionszeit genau zu bestimmen), ist die Reaktionsgeschwindigkeit $r = V/t$ (Tabelle 2 und Abbildung 6).

15

Der Einfluss der Konzentration von 3 auf den TOF-Wert

20

Zur Erläuterung der Daten in Tabelle 1: Mit dem Verfahren, wie oben beschrieben, wurde z.B. **3** (0,005 M in Toluol, 3 ml, 15 μmol) in Toluol (100 ml) gegeben. MAO (0,15 ml) wurde unter Rühren zugefügt. Nach 20 Minuten wurde MAO (1,5 ml) zugegeben und die Polymerisation gestartet. Nach Rühren der resultierenden Mischung für 30 Minuten wurde PE (9,9 g) erhalten (Experiment Nr. A08). Nach dem gleichen Verfahren wurde MAO (0,1 ml) einer Lösung von **3** (2 ml, 10 μmol) zugegeben. Nach 20 min wurde erneut MAO (1,0 ml) zugegeben. Nach 2 Stunden Polymerisation wurde PE (7,6 g) erhalten (Versuch Nr. A09). Die Ergebnisse und Bedingungen für verschiedene Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die mit A und B gekennzeichneten Versuche beziehen sich auf die erfindungsgemäßen Katalysatoren, die mit D gekennzeichneten Versuche beziehen sich auf Referenzversuche.

25

30

Der Einfluss der Reaktionszeit von 3 mit MAO auf den TOF-Wert

- 5 Nach dem gleichen Verfahren wurden jeweils 1,7 ml bzw. 3, 4 ml MAO zu 3 (20 μ mol) zugesetzt. Nach 18 bzw. 30 Minuten wurden 6,2 g bzw. 10,9 g PE erhalten (Versuche Nr. A 10 und A 11 in Tabelle 1).

- 10 Die tabellarischen Daten zu 3 und dem Referenzbeispiel sind graphisch in Abbildung 5 wiedergegeben. Daran ist zu erkennen, dass der neue Katalysator bereits bei sehr viel geringeren Cokatalysatormengen ein hohes Niveau des TOF-Wertes erreicht.

- 15 In Abbildung 6 sind aufgetragen die Reaktionszeit gegenüber der Reaktionsrate für 5 Katalysatormischungen (A) mit MAO und zum Vergleich drei Cp_2ZrMe_2 (D) Systeme mit MAO. Man erkennt, dass die neuen Katalysatormischungen (A07-A03) in Abhängigkeit der Zeit ein konstantes Verhalten zeigen, während dies bei den bekannten (Cp_2ZrMe_2) Mischungen nicht der Fall ist.

- 20 In Abbildung 7 ist aufgetragen die Reaktionszeit in Abhängigkeit der Reaktionsrate. Einmal für das neue Katalysatorsystem und MAO (A02) im Verhältnis MAO zu Katalysator 48 zu 1 und zum Vergleich Cp_2ZrMe_2 im Verhältnis MAO zu Katalysator 176 zu 1 (D05). Es ist klar ersichtlich, dass das neue System A02 nach 60 Minuten noch eine etwa doppelt so hohe Reaktionsrate hat. Dabei muss man berücksichtigen, dass im neuen A02 System lediglich etwa ein Viertel der MAO Menge eingesetzt wurde.

Tabelle 1: TOF (g PE/mol cat·h × 10⁻⁶) Werte für Katalysator 3, 4 and Cp₂ZrMe₂

Katalysator*	MAO:Kat	t (min)	PE (g)	TOF
3 (A01)	32	60	0.89	0,05
3 (A02)	48	60	7.8	0,39
3 (A03)	96	30	9.0	0,90
3 (A04)	136	30	10.9	1,09
3 (A05)	176	30	11.9	1,19
3 (A06)	272	30	12.4	1,24
3 (A07)	400	30	12.7	1,27
3 (A08)	176	30	9.9	1.32
3 (A09)	176	120	7.6	0.39
3 (A10)	136	18	6.2	1.03
3 (A11)	272	30	10.9	1.09
4 (B04)	136	30	8.4	0.84
4 (B05)	176	30	11.4	1.14
Cp₂ZrMe₂ (D04)	136	120	3.3	0.08
Cp₂ZrMe₂ (D05)	176	73	12.8	0.52
Cp₂ZrMe₂ (D06)	272	60	14.6	0.73
Cp₂ZrMe₂ (D07)	400	37	14.8	1.20

5 *für Experimente A01 bis A07, wurden 0.2 ml MAO zu einer Lösung zugefügt, die **3** enthielt. Nach 20 min. wurde das restliche MAO zugefügt und die Polymerisation gestartet.

WO 2005/090373

PCT/EP2005/002741

13

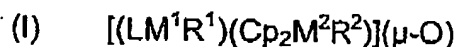
**Tabelle 2. Polymerisations-Reaktionsgeschwindigkeiten r (V/sec.)
für die Katalysatoren 3 and Cp_2ZrMe_2**

5

A03		A04		A05		A06		A07		D05		D06		D07	
t	r	t	r	t	r	t	r	t	r	t	r	t	r	t	r
0.96	0.03	1.33	0.04	0.85	0.08	0.68	0.07	0.20	0.08	2.10	0.043	0.98	0.13	1.97	0.20
2.52	0.05	2.92	0.07	1.98	0.13	1.62	0.13	1.10	0.20	4.00	0.045	3.23	0.14	4.50	0.25
4.21	0.08	4.23	0.11	2.42	0.16	2.60	0.25	1.40	0.25	6.85	0.053	5.25	0.17	6.80	0.33
5.72	0.13	5.96	0.20	3.30	0.25	3.18	0.33	1.75	0.33	10.50	0.067	6.83	0.20	8.70	0.50
6.98	0.20	6.69	0.25	3.90	0.33	3.52	0.42	2.03	0.40	15.85	0.091	8.23	0.25	10.92	1.00
7.67	0.25	7.68	0.33	4.30	0.40	4.30	0.67	2.27	0.50	21.48	0.125	10.63	0.33	12.18	1.00
8.98	0.33	8.95	0.50	5.75	0.80	4.83	0.92	2.72	0.67	24.90	0.143	13.00	0.50	14.80	0.50
11.37	0.50	9.80	0.77	6.60	1.00	5.35	1.00	3.58	1.00	28.00	0.167	17.93	1.00	19.33	0.40
13.92	0.67	10.38	1.00	10.70	1.00	9.56	1.00	8.25	1.00	30.88	0.200	22.68	0.50	30.00	0.33
15.58	0.72	12.97	1.00	12.80	0.67	11.25	0.78	11.50	0.07			25.78	0.33		
17.48	0.67	16.37	0.67	16.58	0.60	12.58	0.67	16.30	0.50			30.00	0.29		
21.00	0.50	20.77	0.40	19.30	0.44	15.30	0.54	17.91	0.46						
24.20	0.40	24.12	0.37	22.01	0.40	23.81	0.38	21.20	0.40						
29.48	0.33	30.00	0.33	29.59	0.37	29.95	0.35	30.00	0.35						

Patentansprüche:

- 5 1. Zweikerniger, sauerstoffverbrückter, bimetallischer Komplex der allgemeinen Formel I



10 mit:

$M^1 = Al, Ge, Zr$ oder Ti ;

$M^2 = Zr, Ti$ oder Hf ;

$Cp =$ Cyclopentadienyl;

15 $R^1, R^2 = H$; C(1-6)Alkyl; Halogen; Aryl; $SiMe_3$ und Alkylaryl mit Aryl = $C_6H_{5-n}X_n$ und $X =$ Halogen, C(1-6)Alkyl, Aryl, NO_2 , SO_3H , NR^3_2 , wobei $R^3 =$ C(1-6)Alkyl oder H und $n = 0$ bis 5; und

$L =$ ein bidentaler, zweifach heteroatom-kordinierter organochemischer Ligand, der zusammen mit dem Metall M^1 einen 5- oder 6-Ring bildet.

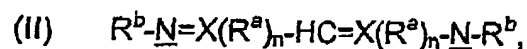
- 20 2. Zweikerniger, sauerstoffverbrückter, bimetallischer Komplex nach Anspruch 1 mit $R^1, R^2 =$ Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl, Halogen, Phenyl, Alkylphenyl, $SiMe_3$, wobei L ein bidentaler, zweifach Stickstoff-kordinierter organochemischer Ligand ist, der zusammen mit dem Metall M^1 einen 5- oder 6-Ring bildet.

25

3. Bimetallischer Komplex nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen hetero-bimetallischen Komplex handelt, vorzugsweise $M^1 =$ Aluminium und $M^2 =$ Zirkonium, weiter vorzugsweise um einen Komplex der Form $[(LAIME)(Cp_2ZrR^2)](-O)$, mit R^2 gleich Me oder Cl.

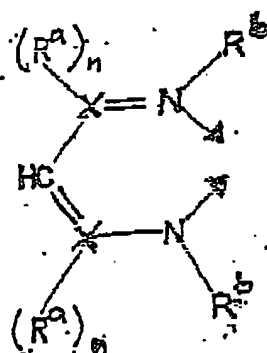
30

4. Bimetallischer Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand L folgende Zusammensetzung besitzt (Formel II):



5

10



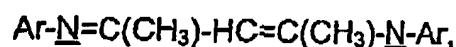
mit: $X = C$ oder P ;

15

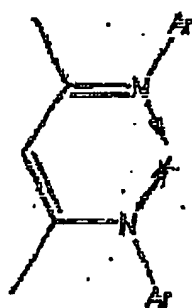
$R^a, R^b = R^1, R^2$; $n = 1$, wenn $X = C$; $n = 2$, wenn $X = P$.

5. Bimetallischer Komplex nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand L die folgende Zusammensetzung besitzt:

20



25



30

insbesondere mit $Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3$.

6. Verfahren zur Herstellung eines zweikernigen, sauerstoffverbrückten, bimetalischen Komplexes nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Vorläuferkomplex der Formel $LM^1R^1(OH)$ mit einem

Metallocen-Vorläuferkomplex $\text{Cp}_2\text{M}^2(\text{R}^2)_2$ oder $\text{Cp}_2\text{M}^2\text{MeR}^2$ oder $\text{Cp}_2\text{M}^2\text{HX}$, mit $\text{X} = \text{Hal}$, umgesetzt wird, vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel.

5

7. Katalysatorzubereitung für die Polymerisation von Olefinen, die wenigstens einen Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und wenigstens einen Cokatalysator enthält.

- 10 8. Katalysatorzubereitung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Cokatalysator ein Alkylaminooxan ist, vorzugsweise Methylaluminooxan (MAO).

9. Verwendung zweikerniger, sauerstoffverbrückter, bimetallischer Komplexe aus einem Übergangsmetallocen und einer nicht cyclopentadienylhaltigen Al-, Ge-,
15 Zr- oder Ti-organischen Verbindung, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, als Polymerisationskatalysatoren.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um wenigstens einen hetero-bimetallischen Komplex handelt.

20

11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in Verbindung mit einem Cokatalysator des Typs $[\text{MeAlO}]_x$, Trialkylaluminium, oder Alkylhalogenaluminium, insbesondere mit Methylaluminooxan (MAO) eingesetzt wird.

25

WO 2005/090373

PCT/EP2005/002741

1/5.

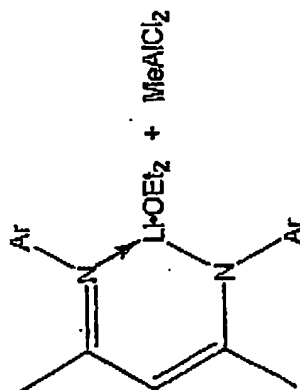
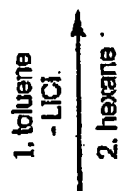
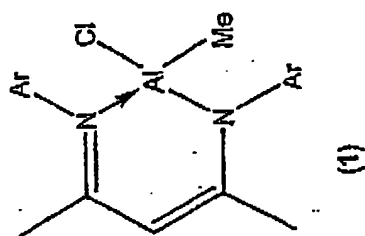


Abb. 1

WO 2005/090373

PCT/EP2005/002741

2/5

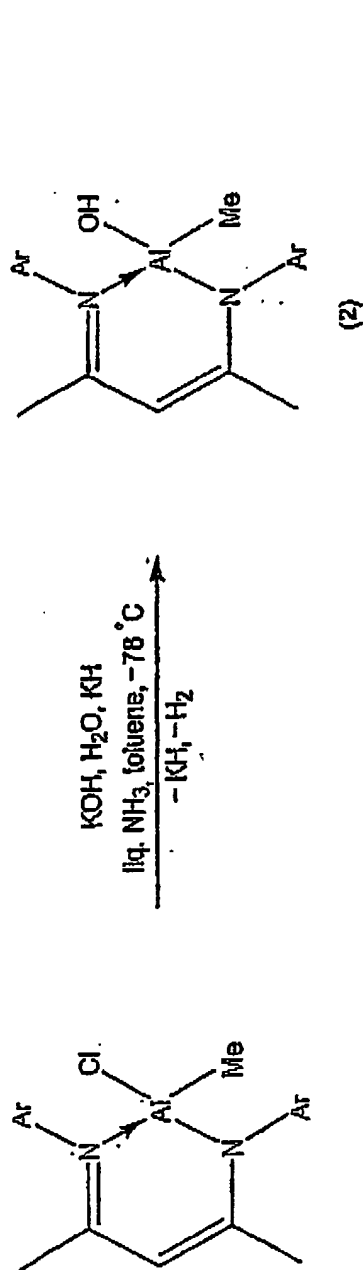


Abb. 2a

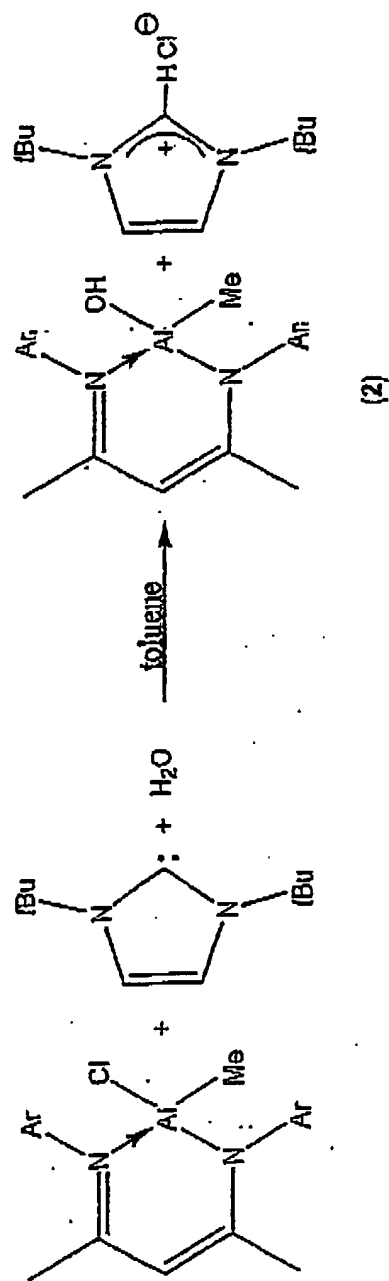


Abb. 2b

Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃

WO 2005/090373

PCT/EP2005/002741

3/5

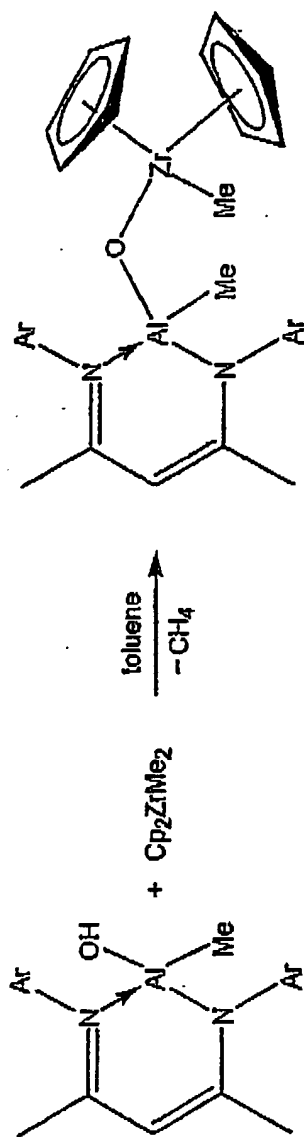


Abb. 3

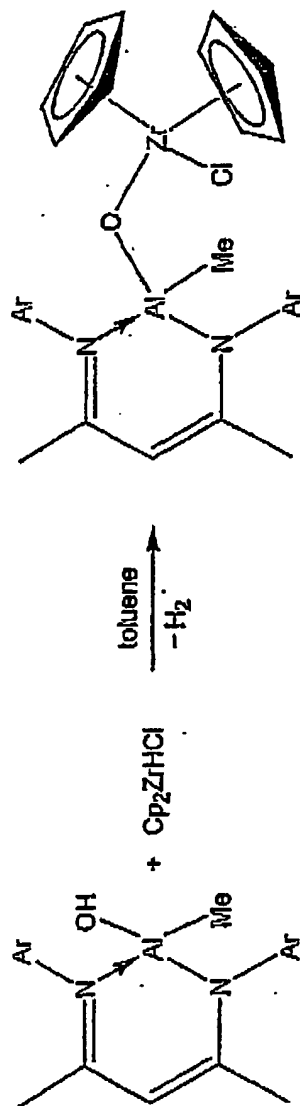


Abb. 4

Ar = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$

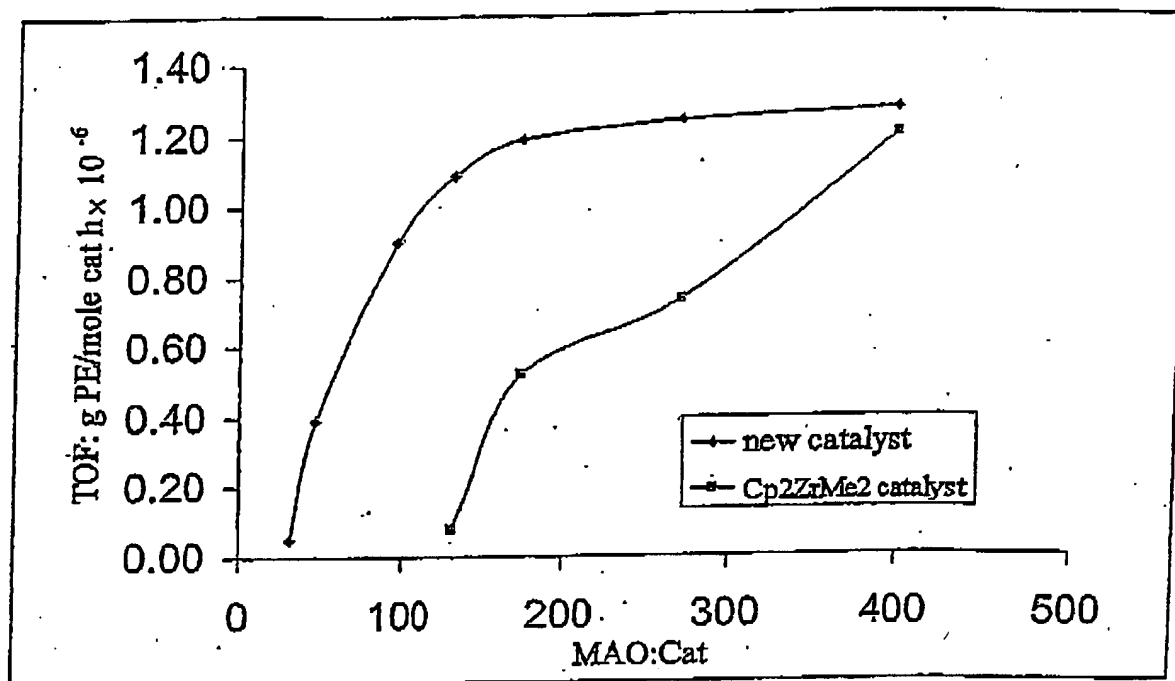


Abbildung 5:.. Auftragung der TOF-Werte über den MAO:Katalysator-Verhältnissen für Katalysator 3 and Cp_2ZrMe_2

WO 2005/090373

PCT/EP2005/002741

5/5

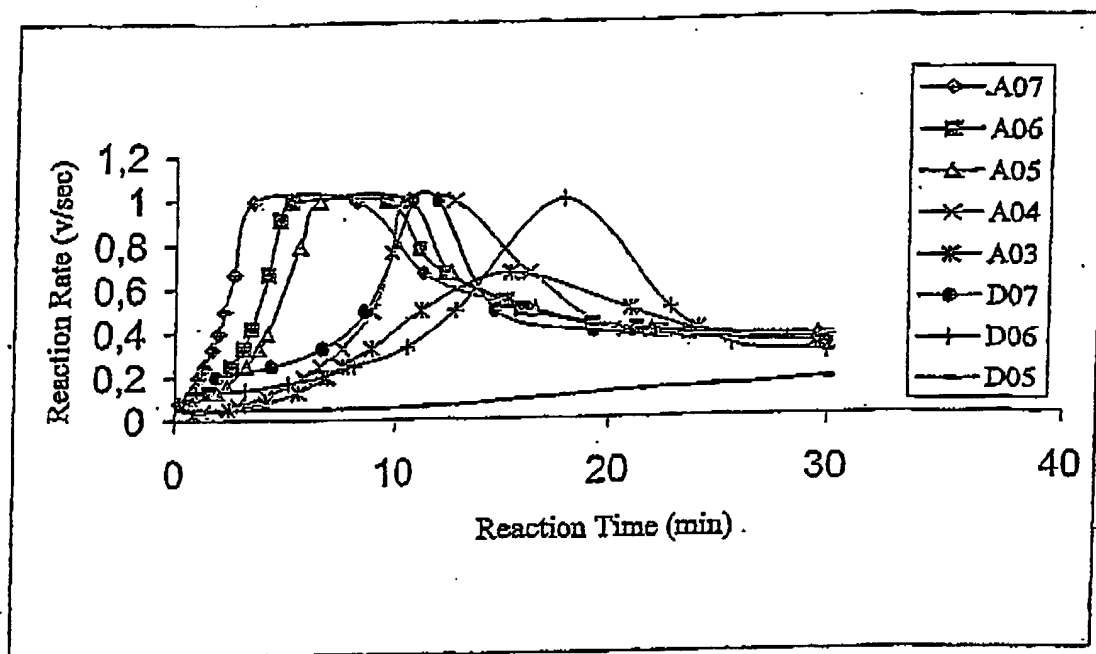


Abbildung 6.: Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit
für Katalysator 3 and Cp_2ZrMe_2

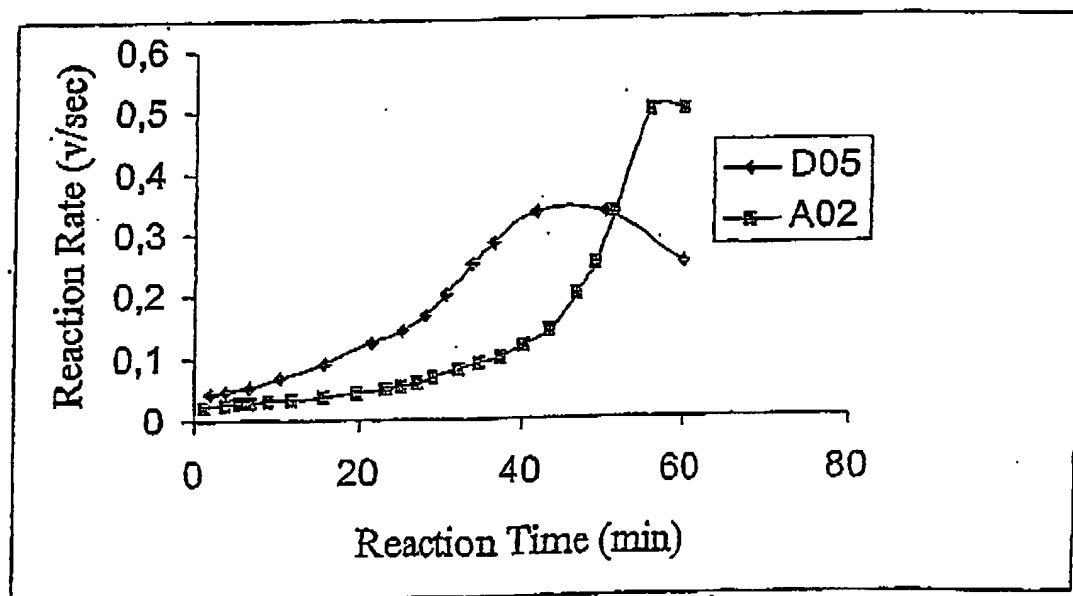


Abbildung 7. Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit
gegen die Zeit für Katalysator 3

(MAO:Kat = 48) and Cp_2ZrMe_2 (MAO:Kat = 176)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.